

423-239.2

AU 1103 49209

JP 404260.41 A
SEP 1992

(54) CATALYST AND METHOD FOR PURIFYING EXHAUST GAS

(11) 4-260441 (A) (43) 16.9.1992 (19) JP
(21) Appl. No. 3-42312 (22) 15.2.1991
(71) TOSOH CORP (72) YOSHIAKI KAWAJ
(51) Int. Cl. B01J29.30; B01D53/36

PURPOSE: To provide a catalyst removing nitrogen oxide, carbon monoxide and hydrocarbon from oxygen excessive exhaust gas containing nitrogen oxide, carbon monoxide and hydrocarbon with high purifying efficiency.

CONSTITUTION: A catalyst is obtained by adding cobalt and silver to zeolite and has purifying function removing nitrogen oxide, carbon monoxide and hydrocarbon from oxygen excessive exhaust gas containing nitrogen oxide, carbon monoxide and hydrocarbon.

423/239.2

BEST AVAILABLE COPY

This Page Blank (uspto)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-260441

(43) 公開日 平成4年(1992)9月16日

(51) Int.Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 29/30		A 6750-4G		
B 0 1 D 53/36		C 9042-4D		
	1 0 4	A 9042-4D		

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平3-42312	(71) 出願人	000003300 東ソー株式会社 山口県新南陽市開成町4560番地
(22) 出願日	平成3年(1991)2月15日	(72) 発明者	河合 良昭 山口県新南陽市宮の前1丁目1番31号

(54) 【発明の名称】 排気ガス浄化触媒および排気ガス浄化方法

(57) 【要約】

【目的】窒素酸化物、一酸化炭素及び炭化水素を含む酸素過剰な排気ガスから、高い浄化率で排ガス中の窒素酸化物、一酸化炭素及び炭化水素を除去する触媒及び浄化方法を提供する。

【構成】窒素酸化物、一酸化炭素及び炭化水素を含む酸素過剰な排気ガスから、窒素酸化物、一酸化炭素及び炭化水素を除去する触媒であって、ゼオライトにコバルトおよび銀を含有することを特徴とする排気ガス浄化触媒及び該触媒を用いた排ガス浄化方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】窒素酸化物、一酸化炭素及び炭化水素を含む酸素過剰な排気ガスから、窒素酸化物、一酸化炭素及び炭化水素を除去する触媒であって、コバルトおよび銀を含有したゼオライトからなることを特徴とする排気ガス浄化触媒。

【請求項2】窒素酸化物、一酸化炭素及び炭化水素を含む酸素過剰な排気ガスから、窒素酸化物、一酸化炭素及び炭化水素を除去するにあたり、請求項1に記載の排気ガス浄化触媒を用いることを特徴とする排気ガス浄化方法。

【請求項3】炭化水素の主成分が炭素数1である請求項1に記載の排気ガス浄化方法。

【請求項4】窒素酸化物、一酸化炭素及び炭化水素を含む酸素過剰な排気ガスから、窒素酸化物、一酸化炭素及び炭化水素を除去するにあたり、当該排気ガスに更に炭化水素を添加することを特徴とする請求項2に記載の排気ガス浄化方法。

【請求項5】添加する炭化水素がメタンあるいはメタンを主成分とする炭化水素の混合ガスである請求項4に記載の排気ガス浄化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、内燃機関から排出される排気ガスを浄化する触媒および方法に関し、特に酸素過剰の排気ガス中の窒素酸化物、一酸化炭素及び炭化水素を除去する触媒および方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】現在、環境問題の深刻化から窒素酸化物、一酸化炭素、炭化水素等の浄化が重要視されている。窒素酸化物は自動車のガソリンエンジン等の内燃機関を代表とする各種移動発生源、および工場プラントのボイラー、コージェネレーションシステムのガスエンジン、ガスタービン等の内燃機関を代表する固定発生源からも多量に排出されておりその浄化は緊急かつ重大な社会的課題である。

【0003】現在、内燃機関から排出される排気ガスの浄化触媒としてPt、Rh、Pd等を担体上に担持させた三元触媒が用いられているが、三元触媒は酸素過剰排気ガス中の窒素酸化物を浄化することができないので、空気と燃料の比（所謂、空燃比）を制御するシステムと併用されている。

【0004】一方、低燃費化や排出炭酸ガスの低減等の目的で希薄燃焼方式が開発されているが、希薄燃焼の排気ガスは酸素過剰となるため、上記三元触媒では窒素酸化物を除去することができない。

【0005】酸素過剰排気ガスの窒素酸化物除去方法としては、アンモニア添加による還元脱硝が行われているが、装置の大型化、アンモニアの危険性からその利用範囲が限定される。

【0006】最近、アンモニア等の特別な還元剤を添加しなくても、酸素過剰な排気ガス中の窒素酸化物を浄化できるゼオライト系触媒が提案されている。例えば、特開昭63-283727号公報や特開平1-130735号公報には、遷移金属をイオン交換したゼオライト触媒が、酸素過剰の排気ガス中でも微量含まれている未燃の炭化水素を還元剤として窒素酸化物を浄化できることが提案されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開昭63-283727号公報や特開平1-130735号公報等で提案された従来のゼオライト系触媒は、窒素酸化物の浄化率が低く、いまだ実用の域に達していない。

【0008】さらに、ガスエンジン、ガスタービン等の気体燃料を使用した内燃機関の場合、排気ガス中に含まれる微量炭化水素は主に炭素数1の炭化水素であり、従来提案されているゼオライト系触媒では窒素酸化物の浄化性能が低かった。

【0009】本発明の目的は、窒素酸化物、一酸化炭素及び炭化水素を含む酸素過剰な排気ガスから、窒素酸化物、一酸化炭素及び炭化水素を効率良く除去する触媒及び方法を提供することにある。

【0010】また本発明の別の目的は、このような触媒を用いた排気ガスの浄化方法を提供することにある。

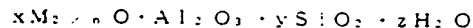
【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記問題点を解決するため鋭意検討した結果、ゼオライトにコバルトおよび銀を含有させることにより、酸素過剰な排気ガスから、窒素酸化物、一酸化炭素及び炭化水素を効率良く除去できること、また、該触媒を使用し該排気ガスに炭化水素を添加することにより更に窒素酸化物の浄化率を高めることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0012】即ち、本発明は窒素酸化物、一酸化炭素及び炭化水素を含む酸素過剰な排気ガスから、窒素酸化物、一酸化炭素及び炭化水素を効率良く除去する触媒として、コバルトおよび銀を含有したゼオライトからなることを特徴とする排気ガス浄化触媒を提供するものであり、更に、該触媒を用いて該排気ガスに炭化水素を添加することを特徴とする排気ガス浄化方法を提供するものである。

【0013】以下、本発明をより詳細に説明する。

【0014】本発明において用いるゼオライトは、一般に、



（但し、nは陽イオンMの原子価、xは0.8~1.2の範囲の数、yは2以上の数、zは0以上の数である）

の組成を有する結晶性のアルミノシリケートであり、天然品および合成品として多くの種類が知られている。本発明に用いられるゼオライトの種類は特に限定はされな

いが、シリカ／アルミナモル比が10以上であることが望ましい。代表的には、フェリエライト、Y、モルデナイト、ZSM-5、ZSM-11等を挙げることができる。これらのうちZSM-5が最も好ましい。また、これらのゼオライトはそのまま用いても良いが、これをNH、Cl、NH、NO₃、(NH₄)₂SO₄等でイオン交換したNH₄型あるいはH型として用いても一向に差し支えない。また、アルカリ金属、アルカリ土類金属等の場合イオンを含んでいても一向に差し支えない。

【0015】本発明の排気ガス浄化触媒は、コバルトおよび銀を含有することを特徴とする。ゼオライトにコバルトおよび銀を含有させる方法は特に限定されず、イオン交換法、含浸担持法等により行えば良いが、コバルトの含有法としてはイオン交換法が好ましく、銀の含有法としては含浸担持法が好ましい。

【0016】イオン交換する場合、特に制限がなく、例えば、コバルトイオンを含む溶液にゼオライトを投入し、20～100℃で数時間攪拌して行えばよい。使用するコバルト塩としては、酢酸塩、硝酸塩、シュウ酸塩、塩化物等を挙げることができる。

【0017】銀の含有法にも特に制限はなく、例えば、銀を含む溶液にゼオライトを浸し、攪拌しながら熱をかけて水分を除去して行えばよい。銀塩としては、硝酸塩、酢酸塩等を挙げることができる。

【0018】コバルトおよび銀の含有量は特に限定されないが、コバルトはCoO／Al₂O₃モル比で表わして0.5～1.5、銀はAg／O／Al₂O₃モル比で表わして0.01～5.0が好ましい。すなわち、(Ag／O＋CoO)／Al₂O₃モル比では0.5～6.5が望ましい。CoはCoO／Al₂O₃モル比が0.5よりも低い場合、十分な活性が得られない。CoO／Al₂O₃モル比を1.5より高くしても、コバルトを多くした効果が得られにくい。また、Ag／O／Al₂O₃モル比が0.01よりも低い場合、十分な活性が得られない。Ag／O／Al₂O₃モル比が5.0より高くしても、銀を多くした効果が得られない。

【0019】コバルトおよび銀を含有させた試料は、触媒として用いるに際して、乾燥や焼成等の前処理を行ってから用いてもよい。

【0020】本発明に係わるコバルトと銀を含有した触媒は粉状体、ペレット状体、ハニカム状体等の形状、構造等は問わない。また、金属元素の導入は成型後に行うこともできる。

【0021】本発明の排気ガス浄化触媒は、アルミナ／シリカ／シリカ／粘土等のバインダーを加えて所定の形状に成型したり、水を加えてスラリー状とし、ハニカム等の形状のアルミナ、マグネシア、コージエライト等の耐火性基材上に塗布してから使用してもよい。

【0022】本発明の触媒が対象とする排気ガスは、窒素酸化物、一酸化炭素及び炭化水素を含む酸素過剰な排

気ガスである。酸素過剰な排気ガスとは、排気ガスに含まれる一酸化炭素や炭化水素等の還元成分を完全に酸化するのに必要な酸素量よりも過剰に酸素を含む排気ガスを示す。また、排気ガスに含まれる炭化水素は、特に制限はないが、本発明の触媒は炭化水素の主成分が炭素数1の排気ガスにたいしても、効率良く排気ガスを浄化することができる。一般的に、自動車等の液体燃料を使用するエンジンから排出された排気ガスに含まれる炭化水素のほとんどは炭素数2以上の炭化水素である。一方、ガスエンジン等の気体燃料を使用するエンジンから排出される排気ガスに含まれる炭化水素の主成分は炭素数1である。通常、炭化水素の反応性は炭素数が多くなるほど高くなる傾向があり、炭素数1の場合特に反応性が低い。ここで、炭化水素の主成分が炭素数1の排気ガスとは、排気ガス中に含まれる炭化水素の80%以上が炭素数1である排気ガスのことを示す。このような排気ガスとしては例えば、都市ガスを燃料とした希薄燃焼式のガスエンジンから排出される排気ガスを挙げることができる。

【0023】また、添加する炭化水素としては、特に制限はないが、本発明の触媒は、炭化水素がメタンあるいはメタンを主成分とする炭化水素の混合ガスであっても効率良く排気ガスを浄化することができる。メタンを主成分とする炭化水素の混合ガスとは、混合ガス中の炭化水素の80%以上がメタンである混合ガスのことを示す。このような混合ガスとしては、例えば、各種の都市ガスを挙げることができる。

【0024】添加する炭化水素の濃度は、特に制限はなく、排気ガス全体に対して50ppm～1%程度の濃度となるように添加すれば良い。更に添加量を多くしてもかまわないが、経済性の低下および炭化水素浄化率の低下を招くため、あまり好ましくない。

【0025】

【実施例】以下、実施例において本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0026】比較例1<比較触媒1の調製>

シリカ／アルミナ比が40のNH₄型ZSM-5ゼオライト200gを、0.25MのCo(CH₃COO)₂・4H₂O水溶液1800mlに投入し、80℃で20時間攪拌してイオン交換をおこなった。スラリーを固液分離後、ゼオライトケーキを再び上記と同じ組成の水溶液中に投入して再度イオン交換操作をおこなった。固液分離後、20リットルの純水で洗浄し、110℃で10時間乾燥し、比較触媒1とした。元素分析の結果、コバルトはアルミナの1.39倍であった。

【0027】実施例1<触媒1の調製>

比較触媒1の20gを、ゼオライト中のアルミナのモル数に対して0.1倍のAgNO₃を溶解した水溶液100ccに投入し、80℃で減圧乾燥させAgを担持させ

た後、110℃で10時間乾燥し、触媒1とした。元素分析の結果、コバルトはアルミナの1.39倍、銀は0.1倍であった。

【0028】実施例2＜触媒2の調製＞

AgNO₃をゼオライト中のアルミナのモル数に対して2.0倍としたこと以外は実施例1と同様な方法で調製し、触媒2とした。元素分析の結果、コバルトはアルミナの1.39倍、銀は2.0倍であった。

【0029】実施例3＜触媒3の調製＞

AgNO₃をゼオライト中のアルミナのモル数に対して3.0倍としたこと以外は実施例1と同様な方法で調製し、触媒3とした。元素分析の結果、コバルトはアルミナの1.39倍、銀は3.0倍であった。

【0030】比較例2＜比較触媒2の調製＞

シリカ／アルミナ比が40のNH₄型ZSM-5：1Kgを、ゼオライトのAl原子数に対して1倍の銅原子数になるように、0.1M酢酸銅の水溶液に添加した。その後、2.5%アンモニア水を添加して、pHを10.5に調整し、室温にて20時間攪拌し、イオン交換処理を行った。この操作を2回繰り返した後、洗浄、110℃で12時間乾燥して比較触媒2を調製した。化学分析の結果、CuO／Al₂O₃モル比は1.05であった。

【0031】比較例3＜比較触媒3の調製＞

シリカ／アルミナ比が40のNH₄型ZSM-5：20gを、濃度0.23Mの酢酸ニッケル4水和物の水溶液180mlに投入し、50℃で16時間攪拌した。スラ*

$$NO \text{ 浄化率 } (\%) = (NO_{in} - NO_{out}) / NO_{in} \times 100$$

NO_{in} : 反応器入口NO濃度

NO_{out} : 反応器出口NO濃度

【0035】

【表1】

反応ガス組成

NO	600ppm
CO	500ppm
CH ₄	500ppm
CO ₂	7%
O ₂	5%
H ₂ O	15%
N ₂	バランス

*リーを固液分離後、ゼオライトケーキを再度調製した上記組成の水溶液に投入して同様な操作を行った。固液分離後、充分水洗し、110℃で10時間乾燥し、比較触媒3を得た。化学分析の結果、NiO／Al₂O₃モル比は1.40であった。

【0032】比較例4＜比較触媒4の調製＞

シリカ／アルミナ比が40のNa型ZSM-5：20gを、AgNO₃をゼオライト中のアルミナのモル数に対して0.5倍含む水溶液180mlに投入し、80℃で16時間攪拌した。スラリーを固液分離後、充分水洗し、110℃で10時間乾燥し、比較触媒4を得た。化学分析の結果、Ag₂O／Al₂O₃モル比は0.39で、Na₂O／Al₂O₃モル比は0.62であった。

【0033】実施例4＜触媒評価1＞

触媒1～3および比較触媒1～4を各々打錠成型後破砕し、12～20メッシュに整粒し、その1.2gを常圧固定床反応装置に充填した。空気流通下、500℃で1時間前処理を施した後、表1に示す組成のガス（以下反応ガスと呼ぶ。）を500ml／分で流通させ、400℃および500℃における触媒活性を測定した。各温度で定常に達した時のNOおよびメタンの浄化率を表2に示した。CO浄化率はいずれの触媒においてもほぼ100%であった。なお、NO浄化率は次式から求めた値で、メタン浄化率もそれに準じて求めた値である。

【0034】

【数1】

【0036】

【表2】

触媒評価の結果

		400℃		500℃	
		NO	CH ₄	NO	CH ₄
触媒1	Co+Ag (0.1)	18	19	18	70
触媒2	Co+Ag (2.0)	20	21	19	80
触媒3	Co+Ag (3.0)	19	22	20	100
比較触媒1	Co	2	18	10	100
比較触媒2	Cu	15	15	8	100
比較触媒3	Ni	7	0	11	10
比較触媒4	Ag	8	20	10	80

実施例5<触媒評価2>

【0038】

反応ガスを表3に示した組成の反応ガスに変えた以外は実施例4と同様にして触媒活性を測定した。各温度で定常に達した時のNOおよびメタンの浄化率を表4に示した。なお、COおよびメタン以外の炭化水素の浄化率はいずれの触媒においてもほぼ100%であった。

【表4】

【0037】

【表3】

反応ガス組成

NO	600ppm
CO	500ppm
CH ₄	2920ppm
C ₂ H ₆	160ppm
C ₃ H ₈	121ppm
n-C ₄ H ₁₀	33ppm
i-C ₄ H ₁₀	14ppm
CO ₂	7%
O ₂	5%
H ₂ O	15%
N ₂	バランス

30

40

		400℃		500℃	
		NO	CH ₄	NO	CH ₄
触媒1	Co+Ag (0.1)	41	10	56	63
触媒2	Co+Ag (2.0)	52	10	70	72
触媒3	Co+Ag (3.0)	54	15	68	83
比較触媒1	Co	24	5	26	25
比較触媒2	Cu	16	13	12	75
比較触媒3	Ni	9	0	13	5
比較触媒4	Ag	15	12	12	70

実施例6<触媒評価3>

【0040】

表1に示した反応ガスに、更に表5に示すメタンを主成分とする混合ガスを5000ppm添加して、実施例4と同様にして触媒活性を測定した。各温度で定常に達した時のNOおよびメタンの浄化率を表6に示した。なお、COおよびメタン以外の炭化水素の浄化率はいずれの触媒においてもほぼ100%であった。

【表6】

【0039】

【表5】

混合ガス組成

CH ₄	38.0%
C ₂ H ₆	5.8%
C ₃ H ₈	4.4%
n-C ₄ H ₁₀	1.2%
i-C ₄ H ₁₀	0.5%

触媒評価3の結果

		400℃		500℃	
		NO	CH ₄	NO	CH ₄
触媒1	Co+Ag (0.1)	55	3	57	40
触媒2	Co+Ag (2.0)	63	9	77	52
触媒3	Co+Ag (3.0)	62	15	65	72
比較触媒1	Co	48	2	50	35
比較触媒2	Cu	18	10	20	80
比較触媒3	Ni	11	0	20	0
比較触媒4	Ag	25	1	27	5

【0041】

【発明の効果】表2、表4、表6の結果より、本発明のコバルトおよび銀を含有したゼオライト触媒は、窒素酸化物、一酸化炭素及び炭化水素を含む酸素過剰な排気ガスであって、炭化水素の主成分が炭素数1の排気ガスであっても、比較触媒と比べ高い浄化率で、窒素酸化物、

一酸化炭素及び炭化水素を除去することができ、更に、本発明の触媒を用いて、炭化水素を添加することにより、非常に高い浄化率で窒素酸化物を浄化することができることは明らかであり、従って本発明は、環境保全上、極めて有意義である。

【手続補正書】

【提出日】平成4年2月4日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0040

【補正方法】変更

*【補正内容】

【0040】

【表6】

触媒評価3の結果

		400℃		500℃	
		NO	CH ₄	NO	CH ₄
触媒1	Co+Ag (0.1)	55	3	57	40
触媒2	Co+Ag (2.0)	63	9	77	52
触媒3	Co+Ag (3.0)	62	15	65	72
比較触媒1	Co	48	2	50	35
比較触媒2	Cu	18	10	20	80
比較触媒3	Ni	11	0	20	0
比較触媒4	Ag	25	1	27	5

実施例7<触媒評価4>

反応ガスを表7に示した組成の反応ガスに代えた以外は実施例4と同様にして触媒活性を測定した。各温度で定

量に達したときのNOx浄化率を表8に示した。なお、COおよびプロパンの浄化率はいずれの触媒においてもほぼ100%であった。

【表7】

NO	1000ppm
CO	500ppm
C ₃ H ₈	500ppm
CO ₂	10%
O ₂	5%
H ₂ O	10%
N ₂	バランス

*【表8】

触媒評価4の結果

		NO _x 浄化率	
		400℃	500℃
触媒1	Co+Ag (0.1)	53	56
触媒2	Co+Ag (2.0)	60	73
触媒3	Co+Ag (3.0)	61	63
比較触媒1	Co	41	43
比較触媒2	Cu	26	22
比較触媒3	Ni	8	15
比較触媒4	Ag	0	2

実施例5<触媒評価5>

反応ガスを表9に示した組成の反応ガスに代え、触媒量を2.5gとしたこと以外は実施例4と同様にして触媒活性を測定した。各温度で定常に達したときのNO_x浄化率を表10に示した。なお、COおよびプロピレンの浄化率はいずれの触媒においてもほぼ100%であった。

【表9】

NO	500ppm
CO	500ppm
C ₃ H ₆	500ppm
CO ₂	10%
O ₂	5%
H ₂ O	10%
N ₂	バランス

【表10】

触媒評価5の結果

		NO _x 浄化率	
		400℃	500℃
触媒1	Co-Ag (0.1)	72	67
触媒2	Co-Ag (2.0)	81	77
触媒3	Co-Ag (3.0)	79	79

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0041

【補正方法】変更

【補正内容】

【0041】

【発明の効果】表2、表4、表6、表8および表10の結果より、本発明のコバルトおよび銀を含有したゼオライト触媒は、窒素酸化物、一酸化炭素及び炭化水素を含む酸素過剰な排気ガスから窒素酸化物、一酸化炭素及び炭化水素を効率的に除去することができることは明らかである。また、本発明のコバルトおよび銀を含有したゼ

オライト触媒は、上記排気ガスの炭化水素の主成分が炭素数1である排気ガスであっても、比較触媒と比べ高い浄化率で、窒素酸化物、一酸化炭素及び炭化水素を除去することができる。更に、本発明の触媒を用いて、炭化

水素を添加することにより、非常に高い浄化率で窒素酸化物を浄化することができることは明らかであり従って、本発明は、環境保全上極めて有意義である。

This Page Blank (uspto)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

This Page Blank (uspto)